

УДК 541.64 : 546.21

**О РОЛИ КОНВЕКТИВНОЙ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ И КИСЛОРОДА
В ПЛАМЕНИ ПРИ ГОРЕНИИ ПОЛИМЕРОВ**

Гибов К. М., Абдикаримов М. Н., Жубанов Б. А.

Определены скорости горения и линейного пиролиза в потоках нагретых газов ПММА, ПС и эпоксидной смолы ЭД-20, измерены температурные профили полимеров в условиях горения и пиролиза. Обнаружено, что с увеличением температуры и потока скорость разложения линейно возрастает, при этом изменяется структура поверхности в сторону увеличения ее площади. Найдено, что присутствие кислорода не влияет на скорость линейного пиролиза ПС, незначительно ускоряет процесс деструкции ПММА и способствует образованию карбонизованного остатка на поверхности эпоксидной смолы, что резко понижает скорость ее разложения.

В настоящее время подбор ингибиторов горения полимеров осуществляется, как правило, эмпирическим путем. Направленный поиск антиприренов затруднен из-за отсутствия строгой количественной теории горения полимеров, определяющей влияние отдельных элементарных стадий на общий процесс горения.

В последние годы при изучении диффузионного горения ряда полимеров в пламени обнаружен свободный кислород, который вступает во взаимодействие с конденсированной фазой, что еще более усложняет теоретическое описание процесса горения, поскольку неизвестно, каким образом сказываются реакции окислительной деструкции на горении полимеров [1—4].

В настоящей работе рассмотрена роль конвективной тепловой энергии и концентрации кислорода при горении полимеров на примере ПММА, эпоксидной смолы и ПС.

В работе использовали промышленные образцы ПММА, ПС и эпоксидной смолы ЭД-20, которую отверждали 10% полизтиленполиамина.

Для проведения опытов готовили образцы полимеров, представляющие собой цилиндрические стержни диаметром 6 мм. В ряде случаев в центр образцов внедряли хромель-алюмелевые термопары с диаметром проволок 50 мкм, с помощью которых измеряли температурные профили при горении и линейном пиролизе полимеров.

Опыты по определению скорости линейного пиролиза и скорости горения проводили на установке, схематически изображенной на рис. 1. Полимер 1 помещали в направляющую втулку 2. Снизу образец подталкивали трубкой 3, сквозь которую пропускали концы термопары 4 и подсоединяли к потенциометру 5. Трубку 3 через систему блоков и электродвигатель соединяли с самописцем 7. Высоту выступающей части образца над втулкой поддерживали постоянной с помощью устройства, состоящего из источника света 8, сфокусированный луч которого, проходя над поверхностью образца, попадал на фотоэлемент 9. При горении или линейном пиролизе по мере уменьшения образца освещался фотоэлемент и включался электродвигатель, который приводил в движение трубку, и торец образца поднимался на прежнюю высоту. А поскольку электродвигатель соединен также с первом самописца, то при включенном лентопротяжном механизме на диаграммной ленте выписывалась кинетическая кривая разложения образца.

Опыты по исследованию горения полимеров проводили на воздухе. При изучении линейного пиролиза полимеров в торец образца направляли поток газа, предварительно нагретый до нужной температуры в трубчатой печи 10. Диаметр трубчатой печи значительно превышал диаметр образца и потому поток газа изолировал образец от окружающей атмосферы. Во избежание бокового прогрева образца в верхней части

К статье Гибова К. М. и др.

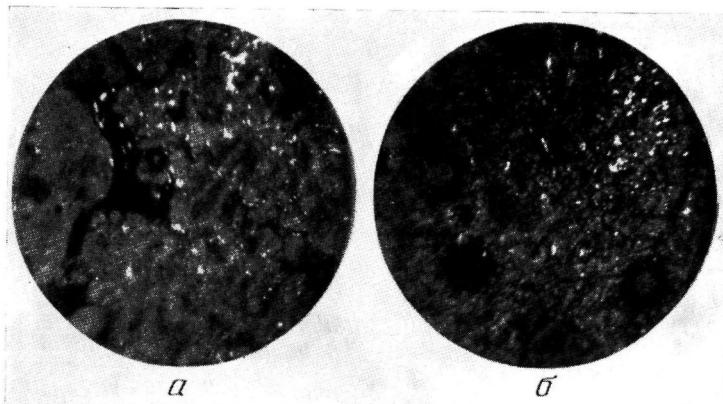


Рис. 5. Фотографии поверхности образца ПММА, полученные при пиролизе в потоках неона с температурами 700 (α) и 950° (β)

К статье Белова Г. П. и др., к стр. 2694

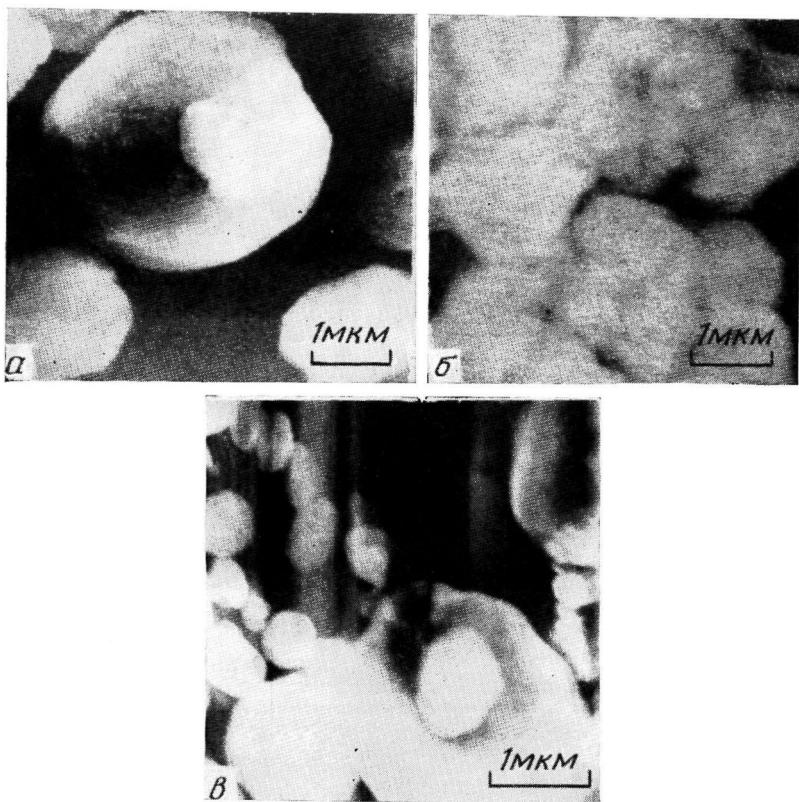


Рис. 1. Растворные микрографии продуктов сополимеризации этилена с пропиленом: α – ПЭ-І, β – ПЭ-ІІ, γ – ПЭ-ІІІ

направляющей втулки помещали холодильник 11, температуру в котором поддерживали 30°. При определении влияния начальной температуры на процессы горения и пиролиза температуру в холодильнике меняли в диапазоне 15–180°, и образцы предварительно выдерживали при температуре опыта в течение 1 часа.

Скорость линейного пиролиза полимеров определяли при действии потока инертного газа (аргона или неона) и смеси инертного газа с кислородом различной концентрации, нагретых до температур 500–950°. Скорость потока газов меняли в интервале от 30 до 60 см/сек. В некоторых случаях для изучения структуры поверхности горящих и пиролизующихся полимеров образец во время опыта заливали жидким азотом и поверхности фотографировали при 50-кратном увеличении.

В условиях горения тепловой поток, поступающий из пламени и поглощаемый полимером, расходуется на нагревание полимера, фазовые превращения и химические реакции, протекающие при пиролизе, что может быть записано в следующем виде:

$$Q = U_m (C_p (T_s - T_0) + q_{\phi, \pi} + q_{x, p}),$$

где Q — плотность теплового потока, кал/см²·сек; U_m — массовая скорость горения, г/сек·см²; C_p — удельная теплоемкость, кал/г·град; T_s — температура поверхности, °К; T_0 — начальная температура образца, °К; $q_{\phi, \pi}$ — теплота фазовых переходов (плавление, испарение), кал/г; $q_{x, p}$ — теплота деструкции и реакций в конденсированной фазе, кал/г.

Изучая зависимость скорости горения от начальной температуры, можно оценить роль отдельных процессов. На рис. 2 показано влияние начальной температуры на горение ПММА и ЭД-20. Как следует из рис. 2, с повышением T_0 скорость горения увеличивается, при этом наблюдается изменение хода кривых для ПММА при температурах 50–60°, а для эпоксидной смолы при 100–110°. Известно, что эти температуры соответствуют температурам стеклования полимеров, а теплоемкость при переходах второго рода резко возрастает [5, 6]. Следовательно, по изменению скорости горения от начальной температуры можно определить температуры стеклования полимеров. При сравнении зависимостей скорости горения и теплоемкости ПММА от температуры обнаруживается подобие кривых, а в случае эпоксидной смолы при температурах выше температуры стеклования скорость горения возрастает более резко, чем меняется теплоемкость. По-видимому, при этих температурах происходит дальнейшее отверждение и структурирование ЭД-20, сопровождающееся выделением тепла.

Влияние конвективного теплового потока. При горении полимеров в зависимости от условий температура и высота пламени могут изменяться и соответственно меняются и тепловые потоки, поступающие из пламени в конденсированную фазу. Для оценки роли тепла, выделяемого в пламени, на горение полимеров были поставлены опыты по линейному пиролизу. На установке, схематически изображенной на рис. 1, были измерены скорости пиролиза ПММА, ПС и ЭД-20 при одностороннем нагревании. Опыты проводили при воздействии потоков инертного газа, нагретых до различных температур. Следует отметить, что природа газа не сказывалась на скорости пиролиза.

Изучение разложения полимеров при скоростях потока газа в области 30–60 см/сек и постоянной температуре показало, что с увеличением скорости потока скорость линейного пиролиза незначительно возрастает.

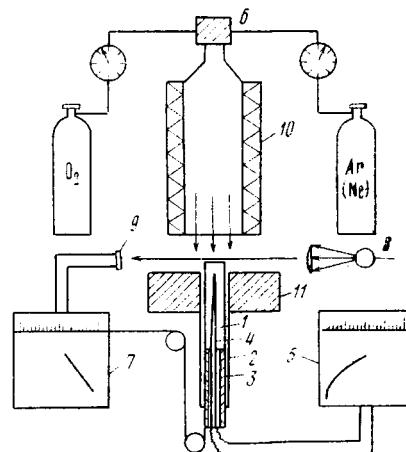


Рис. 1. Схема установки для определения скоростей горения и линейного пиролиза полимеров:

1 — образец, 2 — направляющая втулка, 3 — трубка, 4 — термопара, 5 — потенциометр, 6 — газосмеситель, 7 — самописец, 8 — источник света, 9 — фотодиод, 10 — трубчатая печь, 11 — холодильник

Так, при повышении скорости потока от 30 до 60 см/сек с температурой 750° скорость деструкции ПММА возросла в 1,1 раза.

С ростом температуры потока скорость пиролиза полимеров увеличивается. На рис. 3 представлены зависимости изменения скорости линейного пиролиза ПММА, ПС и ЭД-20 от температуры потока аргона. Как

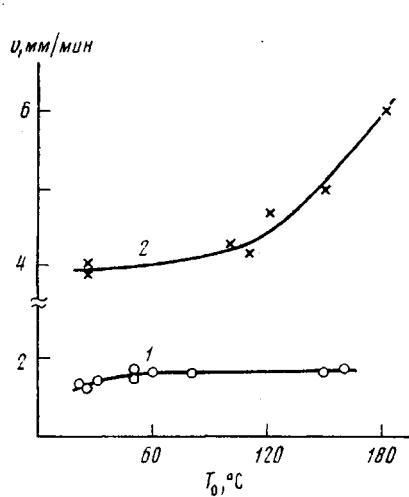


Рис. 2

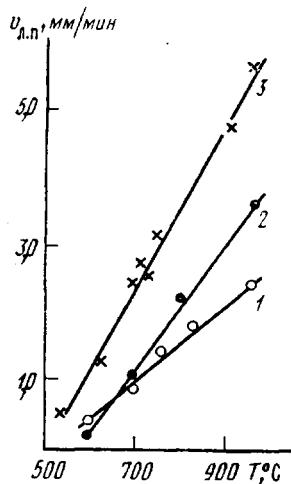


Рис. 3

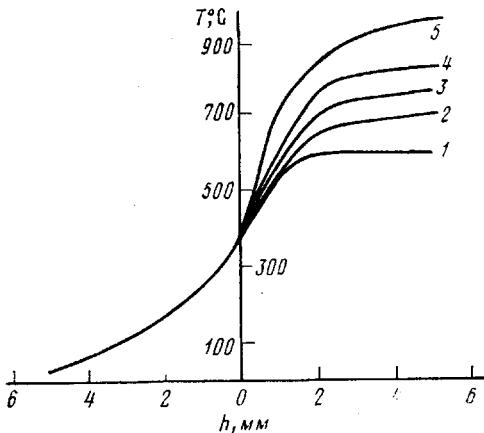


Рис. 4

следует из рис. 3, с увеличением температуры потока скорость разложения полимеров значительно возрастает.

Из рис. 4 видно, что температуры поверхности и профили температур в конденсированной фазе независимо от условий эксперимента идентичны при пиролизе в потоках неона с постоянной скоростью. Очевидно, в этом случае основным фактором, объясняющим повышение скорости пиролиза, могут служить процессы, протекающие в поверхностном слое полимера, в частности ускорение скорости испарения продуктов деструкции с поверхности. Но согласно экспериментальным данным, по пиролизу ПММА в газовой зоне вблизи поверхности наблюдается температурное поле, которое незначительно отличается при различных опытах. При линейном пиролизе происходит охлаждение потока инертного газа встречным потоком продуктов деструкции, при этом с увеличением температуры потока степень его охлаждения повышается, поскольку возрастает скорость разложения полимера.

Рис. 2. Зависимость скорости горения полимеров от начальной температуры образцов: 1 – ПММА, 2 – ЭД-20

Рис. 3. Зависимость скорости линейного пиролиза $v_{л.п.}$ полимеров от температуры потока аргона: 1 – ПММА, 2 – ПС, 3 – ЭД-20

Рис. 4. Температурные профили при пиролизе ПММА в потоках неона: 1 – 600, 2 – 700, 3 – 760, 4 – 830, 5 – 950°, h – расстояние от поверхности

Таким образом, на основании экспериментальных данных по температурным профилям скорости линейного пиролиза ПММА должны мало меняться в зависимости от температуры потока. Можно допустить, что с увеличением скорости разложения повышается коэффициент теплопередачи в газовой фазе, однако, как показали расчеты, эти изменения не существенны. Исходя из уравнения теплового баланса, скорость разложе-

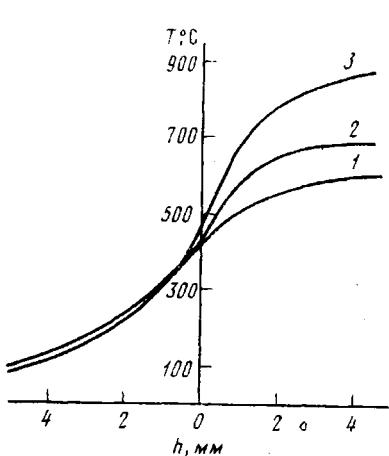


Рис. 6

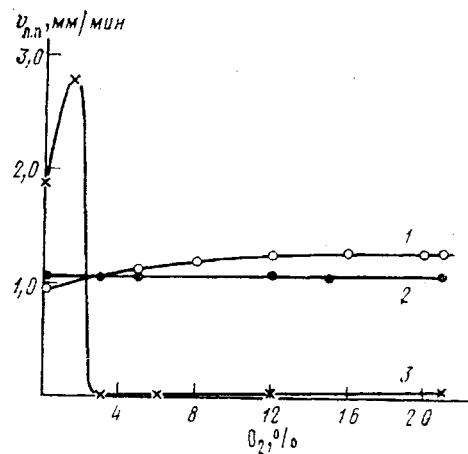


Рис. 7

Рис. 6. Температурные профили при пиролизе ЭД-20 в потоках неона: 1 – 620, 2 – 700, 3 – 910°

Рис. 7. Скорости линейного пиролиза ПММА (1), ПС (2) и ЭД-20 (3) в зависимости от концентрации кислорода. Температура потока 700°

Рис. 8. Температурные профили при пиролизе ЭД-20 в потоках газов: 1 – Ne, 2 – 95% Ne+5% O₂

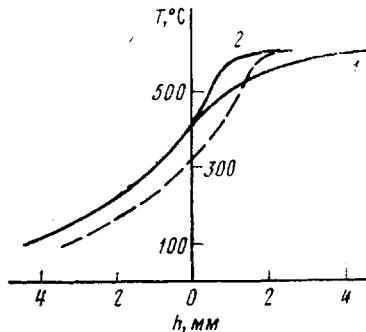


Рис. 8

ния должна меняться пропорционально мощности теплового потока. Следовательно, при постоянном температурном поле в образце повышение скорости линейного пиролиза может иметь место, если происходит увеличение площади поверхности полимера. На рис. 5 представлены фотографии поверхности образцов ПММА (50-кратное увеличение), подвергнутых одностороннему нагреванию при различных температурах. Как следует из рис. 5, поверхности образцов отличаются друг от друга. Грубое определение площади поверхности образцов показало, что с повышением температуры от 700 до 950° площадь поверхности возрастает в ~2–3 раза, что примерно пропорционально увеличению скорости линейного пиролиза с ростом температуры потока. Изменение поверхности наблюдается и для эпоксидной смолы. Однако в отличие от ПММА при пиролизе ЭД-20 в зависимости от мощности теплового потока меняются температуры поверхности и температурные профили в образцах (рис. 6). В связи с этим нельзя однозначно определить вклад отдельных факторов в увеличение скорости линейного пиролиза с повышением температуры потока.

Влияние кислорода на линейный пиролиз полимеров. Изучение процессов разложения полимеров при одностороннем воздействии потоков нагретых газов с различным содержанием кислорода позволяет косвенно оценить роль окислительных реакций в конденсированной фазе, которые могут протекать при горении полимеров. Опыты проводили при различных температурах потоков и концентрациях кислорода от 0 до 21 об. %. Как следует из рис. 7, с увеличением концентрации кислорода скорость линейного пиролиза ПС не меняется, а ПММА незначительно повышается. Измерение распределения температур при пиролизе ПММА с различным содержанием кислорода показало, что температурные профили не отличаются друг от друга. По-видимому, повышение скорости разложения ПММА обусловлено ускорением реакции деструкции вследствие протекания окислительных процессов, которые не сопровождаются значительными тепловыми эффектами.

При пиролизе эпоксидной смолы присутствие кислорода, начиная с 3 об. % и выше, вызывает образование карбонизованного остатка на поверхности полимера. В начальный момент наблюдается быстрое разложение полимера, а затем по мере накопления на поверхности карбонизованного остатка происходит понижение скорости деструкции и устанавливается стационарное состояние, при котором скорость линейного пиролиза не меняется. При концентрациях кислорода менее 3% скорость разложения ЭД-20 выше, чем в инертной среде, что, по-видимому, обусловлено окислительными процессами, однако кислорода недостаточно для образования кокса. С увеличением содержания кислорода выше 3% стационарные скорости линейного пиролиза резко падают по сравнению с пиролизом в инертной среде, но следует отметить, что с ростом концентрации кислорода скорость разложения незначительно повышается, вероятно, вследствие реакций окисления конденсированной фазы, которые не сопровождаются образованием карбонизованного остатка.

Количество и высота карбонизованного пористого слоя на поверхности не изменяются в течение опыта, что и обуславливает неизменность скорости разложения. Образующийся кокс предохраняет полимер от тепловых потоков и кислорода, при этом сам охлаждается летучими продуктами деструкции. Таким образом, в случае карбонизующихся при горении полимеров необходимо выделять две поверхности: поверхность карбонизированной части и поверхность между карбонизированным слоем и разлагающимся полимером. На рис. 8 показано распределение температур в образцах эпоксидной смолы при действии на них нагретой смеси аргона и кислорода различного состава. Как следует из рис. 8, температуры поверхности эпоксидной смолы при одностороннем нагревании фактически одинаковы независимо от условий опыта, хотя скорости пиролиза отличаются почти в 100 раз.

За поверхность разложения принимали поверхность конденсированной фазы, граничащую с газовой зоной, независимо от того, образуется ли карбонизованный остаток или нет. Но по показаниям термопары можно зафиксировать и выход ее в карбонизованную зону — наблюдаются заметные колебания температуры. На рис. 8 пунктирной линией показано распределение температур в образце, если за поверхность принять зону между разлагающимся полимером и карбонизированным слоем. В этом случае наблюдаются значительные отличия в профилях температур при пиролизе с образованием на поверхности кокса и без него. Температура поверхности полимера с карбонизированным слоем на 100° ниже температуры поверхности смолы, подвергнутой нагреванию в токе инертного газа. Следует отметить, что температура поверхности ниже температуры коксообразования и поэтому не происходит увеличения карбонизованного слоя.

Таким образом, образование карбонизированного остатка на поверхности разлагающегося полимера вызывает понижение температуры поверх-

ности и препятствует притоку тепла в конденсированную фазу, что в целом способствует уменьшению скорости линейного пиролиза и, очевидно, скорости горения полимеров.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
26 I 1978

Литература

1. S. I. Burge, C. F. H. Tipper, Combust. Flame, 13, 495, 1969.
2. Б. А. Жубанов, Т. Х. Довличин, К. М. Гибов, Высокомолек. соед., Б10, 746, 1975.
3. D. E. Stuetz, A. H. Diedwardo, F. Zitomer, B. P. Barnes, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 585, 1975.
4. Б. А. Жубанов, К. М. Гибов, М. Н. Абдикаримов, Nehoriavost Polymernych Materialov, Bratislava, 1976, p. 30.
5. Б. Вундерлих, Г. Баур, Теплоемкость линейных полимеров, «Мир», 1972.
6. Х. Ли, К. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973.

ON THE ROLE OF THERMAL ENERGY AND OXYGEN IN A FLAME IN THE COMBUSTION OF POLYMERS

Gibov K. M., Abdikarimov M. N., Zhubanov B. A.

Summary

The rates of combustion and linear pyrolysis have been determined in the flows of the heated gases of polymethylmethacrylate, polystyrene and epoxy resin of the ED-20 type; the temperature profiles of polymers subjected to combustion and pyrolysis have been measured. It has been found that with increasing in temperature and flow velocity the rate of degradation linearly increases, the structure of surface thus varies on the side of increasing its area. It has been found out that the presence of oxygen does not effect the rate of the PS linear pyrolysis, however, it slightly accelerates the PMMA degradation process and promotes the formation of the carbonized remainder at the epoxy resin surface that sharply decreases the rate of its degradation.
